

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-039709

(43)Date of publication of application : 08.02.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

C08F 2/44

C08F291/06

G03F 7/004

G03F 7/033

H05K 3/18

(21)Application number : 10-209235

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 24.07.1998

(72)Inventor : HIROSE KOICHI

MICHINO YOSHIYUKI

KIMURA TORU

ITAI SHINGO

OTA TOSHIYUKI

YOKOYAMA YASUAKI

SATO HOZUMI

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, MATERIAL FOR FORMING BUMP AND FOR FORMING WIRING AND DRY FILM RESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a radiation sensitive resin compsn. suitable for use as a material for forming a bump and for forming wiring.

SOLUTION: The radiation sensitive resin compsn. contains (A) an alkali- soluble copolymer consisting of (a) constituent units derived from a radical polymerizable compd. having a carboxyl group, (b) constituent units derived from a radical polymerizable compd. having a phenolic hydroxyl group and (c) constituent units derived from other radical polymerizable compd., (B) a compd. having at least one ethylenically unsatd. double bond and (C) a radiation radical polymn. initiator.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1](A) A constitutional unit originating in a radical polymerization nature compound which has the (a) carboxyl group, (b) A constitutional unit originating in a radical polymerization nature compound which has a phenolic hydroxyl group, (c) A copolymer which has the alkali solubility which consists of a constitutional unit originating in other radical polymerization nature compounds, a compound which has an ethylenic unsaturated double bond of at least one (B), and a radiation-sensitive resin composition containing (C) radiation radical polymerization initiator.

[Claim 2](A) 1 to 50 % of the weight of constitutional units originating in a radical polymerization nature compound in which an ingredient has the (a) carboxyl group, (b) The radiation-sensitive resin composition according to claim 1 being a copolymer which has the alkali solubility which consists of 1 to 50 % of the weight of constitutional units originating in a radical polymerization nature compound which has a phenolic hydroxyl group, and 5 to 80 % of the weight of constitutional units originating in a radical polymerization nature compound besides (c).

[Claim 3](b) The radiation-sensitive resin composition according to claim 1 or 2 in which a radical polymerization nature compound which has a phenolic hydroxyl group which gives an ingredient is characterized by being alpha-methyl-p-hydroxystyrene.

[Claim 4]A dry film resist using the radiation-sensitive resin composition according to claim 1 to 3.

[Claim 5]An object for bump formation and a charge of wiring formation material using the radiation-sensitive resin composition according to claim 1 to 3.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention]This invention a radiation-sensitive resin composition and this about the object for bump formation and the charge of wiring formation material which were used in more detail, It is related with the charge of bump formation material and the charges of wiring formation material using the suitable radiation-sensitive resin composition and this for photograph application, such as bump formation performed in the case of mounting to manufacture of the circuit board, and the circuit board of a semiconductor or electronic parts.

**[0002]**

[Description of the Prior Art]A radiation-sensitive resin composition is applied to the work surface with photograph application, The electroforming art which patterns a coat and makes a subject chemical etching, electrolytic etching, or electroplating by making this into a mask with photolithography technique independently, Or it is a general term of the art of combining and manufacturing several kinds of precision component, and the present precision ultra-fine processing technology is in use. In recent years, with downsizing of electronic equipment, high integration of LSI and multilayering are progressing rapidly, the

multi pin mounting method to the substrate for carrying LSI in electronic equipment is searched for, and the bare chip mounting by the tab method or a flip chip manner, etc. have attracted attention. In such a multi pin mounting method, it is required to arrange a projection electrode with a height of not less than 15 micrometers called the vamp which is a connection terminal with high precision on a substrate, and in order to correspond to the miniaturization of LSI further, highly precise-ization of a vamp will be further needed from now on.

[0003]Although especially the material used when forming such a vamp may be called the charge of bump formation material, As a request item over this charge of bump formation material, When plating as that not less than 20-micrometer thickness can be formed, having the adhesion over a substrate, and bump formation, after performing having the good wettability and plating solution-proof nature to a plating solution, and plating, easily and fully exfoliating with release liquid etc. is called for.

[0004]However, the conventional charge of bump formation material is unsatisfying in the point of adhesion with the substrate at the time of the development in a photolithography, the wettability to a plating solution, and plating solution-proof nature. The problem from which a resist pattern is omitted arises from a substrate at the time of development as the pattern size for forming a vamp will carry out minuteness making, if adhesion with a substrate is scarce at the time of development. If the wettability to a plating solution is low, the problem that uniform plating is not formed on a substrate will arise.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention has resolution sufficient by the development nature and the not less than 20-micrometer thickness to an alkali developing solution, And excel in adhesion with the substrate at the time of development, and the wettability and plating-proof nature to a plating solution are shown further, The good wiring by plating can be formed, and the detachability from the substrate of a hardened material is also excellent, and a radiation-sensitive resin composition suitable as the object for bump formation and a charge of wiring formation material is provided.

[0006]

[Means for Solving the Problem]A constitutional unit originating in a radical polymerization nature compound in which this invention has the (A) and (a) carboxyl group, (b) A constitutional unit originating in a radical polymerization nature compound which has a phenolic hydroxyl group, (c) An alkali solubility copolymer containing a constitutional unit originating in other radical polymerization nature compounds, (B) Provide a compound which has at least one or more ethylenic unsaturated double bonds, a radiation-sensitive resin composition containing (C) radiation radical polymerization nature initiator, an object for bump formation which consists of this radiation-sensitive resin composition, and a charge of wiring formation material.

[0007]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, the constituent of the radiation-sensitive resin composition of this invention is explained.

[0008]The <radiation-sensitive resin composition> (A) alkali solubility copolymer : the (A) ingredient used for this invention, It is a copolymer (henceforth "an alkali solubility copolymer (A)" which has alkali solubility, The radical polymerization nature compound which has a carboxyl group usually (a) 1 to 50 % of the weight, desirable — 5 to 40 % of the weight — especially — desirable — 10- 30 weight %. The radical polymerization nature compound which has a phenolic hydroxyl group usually (b) 1 to 50 % of the weight, A radical

polymerization nature compound besides 10 to 30 % of the weight and (c) can usually be especially obtained 20 to 70% of the weight preferably five to 80% of the weight five to 40% of the weight by carrying out radical copolymerization of the 30 to 60 % of the weight in a solvent preferably especially.

[0009](a). It is the (a) ingredient of radical polymerization nature compound this invention which has a carboxyl group. The radical polymerization nature compound (henceforth "a carboxyl group compound (a)") which has a carboxyl group adjusts the alkali solubility of an alkali solubility copolymer (A). For example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, 2-SAKUSHI slag yl ethyl (meta) acrylate, 2-MAREI slag yl ethyl (meta) acrylate, 2-hexahydro phthloyl ethyl (meta) acrylate, Omega-carboxy-polycaprolactone monoacrylate (as a commercial item) For example, Toagosei ARONIKKUSU M-5300, phthalic acid mono-hydroxyethyl acrylate (as a commercial item) For example, the company's ARONIKKUSU M-5400, an acrylic acid dimer (as a commercial item) For example, the company's ARONIKKUSU M-5600, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate (as a commercial item) For example, monocarboxylic acid, such as the company's ARONIKKUSU M-5700; the acrylic acid derivative etc. which have carboxyl groups, such as dicarboxylic acid, such as maleic acid, fumaric acid, citraconic acid, mesaconic acid, and itaconic acid (meta) can be used. These compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. In these, acrylic acid, methacrylic acid, and 2-hexahydro phthloyl ethyl methacrylate are preferred.

[0010]the constitutional unit originating in the carboxyl group compound (a) occupied in the alkali solubility copolymer (A) obtained with a described method is usually 1 to 50 % of the weight — desirable — 5 to 40 % of the weight — especially — desirable — It comes out ten to 30% of the weight. Since it will become difficult to dissolve a copolymer in an alkali developing solution if there are too few these constitutional units, after development, the film remainder is produced and sufficient resolution may be unable to be obtained. Conversely, when too large, the solubility over the alkali developing solution of a copolymer becomes large too much, and the dissolution of an exposure part, i.e., film decrease, may become large.

[0011](b). It is the (b) ingredient of radical polymerization nature compound this invention which has a phenolic hydroxyl group. As a radical polymerization nature compound (henceforth "a phenolic hydroxyl group compound (b)") which has a phenolic hydroxyl group. For example, p-hydroxystyrene, m-hydroxystyrene, o-hydroxystyrene, alpha-methyl-p-hydroxystyrene, alpha-methyl-m-hydroxystyrene, alpha-methyl-o-hydroxystyrene, 2-allylphenol, 4-allylphenol, 2-allyl-6-methyl phenol, 2-allyl-6-methoxy phenol, 4-allyl-2-methoxy phenol, 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol, 4-allyloxy 2-hydroxybenzophenone, etc. are raised. In these, p-hydroxystyrene or alpha-methyl-p-hydroxystyrene is preferred. The constitutional unit originating in the phenolic hydroxyl group compound (b) occupied in an alkali solubility copolymer (A) is usually 1 to 50 % of the weight, and is 5 to 40 % of the weight preferably. If there are too few these constitutional units, the resolution of a radiation-sensitive resin composition will fall, if too conversely large, the molecular weight of the copolymer obtained will not fully go up, but coat formation of not less than 20 micrometers of thickness will become difficult.

[0012]The phenolic hydroxyl group compound (b) precursor protected by the functional group convertible into a phenolic hydroxyl group after compounding the copolymer which has alkali solubility can also be used for the constitutional unit originating in a phenolic hydroxyl group compound (b). As a phenolic hydroxyl group compound (b) precursor, p-acetoxystyrene, alpha-methyl-p-acetoxystyrene, p-benzyloxy styrene, p-tert-butoxystyrene, p-tert-butoxycarbo NIROKISHI styrene, p-tert-butyldimethylsiloxy styrene, etc. can

be used. The copolymer obtained using these is convertible for the constitutional unit which originates in a phenolic hydroxyl group compound (b) easily by the hydrolysis using suitable processing, for example, chloride etc.

[0013](c) use other radical polymerization nature compounds (the following — "others" — it is called radical compound (c)-) which are the (c) ingredients of other radical polymerization nature compound this inventions in order to mainly control the mechanical property of an alkali solubility copolymer (A) moderately. here — "others" — it is a meaning of radical polymerization nature compounds other than the above-mentioned radical polymerization nature compound. As such other radical polymerization nature compounds (c), (Meta) Acrylic acid alkyl ester, acrylic acid (meta) aryl ester, dicarboxylic acid diester, a nitrile group content polymerization nature compound, an amide bond content polymerization nature compound, fatty acid vinyl, a chlorine content polymerization nature compound, conjugate diolefin, etc. can be mentioned. Specifically Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, sec-butyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, n-hexyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, 2-methylcyclohexyl (meta) acrylate, dicyclopentanyl oxyethyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, dicyclopentanyl(metha)acrylate, Methoxy dipropylene glycol (meta) acrylate, butoxy-dipropylene glycol (meta) acrylate, Acrylic acid alkyl ester, such as methoxy diethylene-glycol (meta) acrylate and methoxy propylene glycol (meta) acrylate (meta); A diethyl maleate, Dicarboxylic acid diester, such as diethyl fumarate and itaconic acid diethyl; Phenyl (meta) acrylate, Acrylic acid (meta) aryl ester, such as benzyl (meta) acrylate; Styrene, alpha-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, vinyl toluene, Nitrile group content polymerization nature compounds, such as aromatic vinyl, such as p-methoxy styrene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile; Acrylamide, amide bond content polymerization nature compound [ , such as methacrylamide, ]; — fatty acid vinyl [ , such as vinyl acetate, ]; — conjugate diolefins, such as chlorine content polymerization nature compound; 1,3-butadiene, such as VCM/PVC and a vinylidene chloride, isoprene, and 1,4-dimethylbutadiene, can be used. Independently these compounds or the constitutional unit originating in other radical polymerization nature compounds (c) which can be combined two or more sorts, can be used and are occupied in an alkali solubility copolymer (A). Usually, it is 5 to 80 % of the weight, is 20 to 70 % of the weight preferably, and is 30 to 60 % of the weight especially preferably.

[0014]As a polymerization solvent used when manufacturing an alkali solubility copolymer (A). For example, methanol, ethanol, ethylene glycol, a diethylene glycol, Alcohols, such as propylene glycol; Cyclic ether; ethylene glycol monomethyl ether, such as a tetrahydrofuran and dioxane, Ethylene glycol monoethyl ether, ethyleneglycol dimethyl ether, Ethylene glycol diethylether, diethylene glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene-glycol ethylmethyl ether, The alkyl ether of polyhydric alcohol, such as propylene glycol monomethyl ether and propylene glycol monoethyl ether; Ethylene glycol ethyl ether acetate, Aromatic hydrocarbon, such as alkyl ether acetate; toluene of polyhydric alcohol, such as diethylene-glycol ethyl ether acetate, propylene glycol ethyl ether acetate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, and xylene; Acetone, Methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, Ketone, such as 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone and diacetone alcohol; Ethyl acetate, Butyl acetate, 2-ethyl hydroxypropionate, 2-hydroxy-2-methylpropionic acid ethyl, 2-hydroxy-2-methylpropionic acid ethyl, ethoxyethyl acetate, Ester species, such as

2-hydroxy-hydroxyethyl acetate and methyl 3-methylbutanoate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxyethyl propionate, 3-ethoxymethyl propionate, ethyl acetate, and butyl acetate, is mentioned. Cyclic ether, the alkyl ether of polyhydric alcohol, the alkyl ether acetate of polyhydric alcohol, ketone, ester species, etc. are [ among these ] preferred.

[0015] As a polymerization catalyst in radical copolymerization, Can use the usual radical polymerization initiator and For example, 2,2'-azobis isobutyronitrile, Azo compounds, such as 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) and 2,2'-azobis (4-methoxy-2-dimethylvaleronitrile); Benzoyl peroxide, Organic peroxide, hydrogen peroxide, etc., such as lauroyl peroxide, tert-butylperoxy pivalate, and 1,1'-bis-(tert-butylperoxy) cyclohexane, can be mentioned. When using a peroxide for a radical polymerization initiator, it is good also as an initiator of a redox type combining a reducing agent.

[0016] the weight average molecular weight  $M_w$  of the alkali solubility copolymer (A) obtained with a described method is usually 1,000-100,000 in gel permeation chromatography method polystyrene conversion — desirable — 2,000-50,000 — it is 3,000-20,000 more preferably.

[0017] (B). It is the (B) ingredient used for compound this invention which has at least one ethylenic unsaturated double bond. The compound (henceforth "an ethylenic unsaturated compound (B)" which has at least one ethylenic unsaturated double bond, The acrylate compound which is a compound of a fluid or a solid at the ordinary temperature which has at least one ethylenic unsaturation group, and generally has an acrylyl group as an ethylenic unsaturation group (meta) in a molecule (meta), or a compound with a vinyl group is used preferably. (Meta) Any compound can be used although classified into a monofunctional nature compound and a polyfunctional compound as an acrylate compound. As such an ethylenic unsaturated compound (B), 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxybutyl (meta) acrylate, methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, amyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, pentyl (meta) acrylate, Isoamyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, Heptyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, isooctyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, nonyl (meta) acrylate, Decyl (meta) acrylate, isodecyl (meta) acrylate, undecyl (meta) acrylate, Dodecylamyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, butoxyethyl (meta) acrylate, Ethoxydiethylene-glycol (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, phenoxyethyl (meta) acrylate, Polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, polypropylene-glycol mono- (meta) acrylate, Methoxy ethylene glycol (meta) acrylate, ethoxyethyl (meta) acrylate, Methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, phenoxypolyethylene-glycol (meta) acrylate, Phenoxypolypropylene-glycol (meta) acrylate, ethoxyethyl (meta) acrylate, Methoxy polypropylene-glycol (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, Dicyclopentanyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, Tricyclo deca nil (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Bornyl (meta) acrylate, diacetone (meta) acrylamide, isobutoxymethyl (meta) acrylamide, N-vinyl pyrrolidone, N-vinylcaprolactam, N,N-dimethyl (meta) acrylamide, tert-octyl (meta) acrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, 7-amino-3,7-dimethyloctyl (meta) acrylate, Dimethyl maleate, a diethyl maleate, dimethyl fumarate, diethyl fumarate, 2-hydroxyethyl methacrylate, ethylene-glycol-monomethyl-ether (meta) acrylate, Ethylene-glycol-monoethyl-ether (meta) acrylate, glycerol (meta) acrylate, Monofunctional monomers, such as acrylic acid amide, an methacrylic acid amide, acrylonitrile (meta), methyl (meta) acrylate, ethyl (meta)

acrylate, isobutyl (meta) acrylate, and 2-ethylhexyl (meta) acrylate, are mentioned.

[0018] As a polyfunctional compound, for example TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, ethylene glycol di(metha)acrylate, Tetraethylene glycol di(metha)acrylate, poly ethylene glycol di(metha)acrylate, 1, 4-butanediol di(metha)acrylate, butylene glycol di(metha)acrylate, Propyleneglycol di(meth) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, 1,6-hexanediol di(metha)acrylate, neopentyl glycol di(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate, Tris(2-hydroxyethyl) isoSHIANURETOJI (meta) acrylate, Tricyclodecane dimetha- NORUJI (meta) acrylate, the epoxy (meta) acrylate which made acrylic acid (meta) add to diglycidyl ether of bisphenol A, \*\*\*\*\*A\*\* (meta) acryloyl hydroxyethyl ether, \*\*\*\*\*A\*\* (meta) acryloyloxyethyl hydroxyethyl ether, \*\*\*\*\*A\*\* (meth)acryloyloxy ROKISHI methyl ethyl ether, Tetramethylol propane tetra (meta) acrylate, penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, Pentaerythritol tetra (meta) acrylate, dipentaerythritol penta (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0019] The compound marketed can also be used for these ethylenic unsaturated compound (B) as it is. As an example of the compound marketed, ARONIKKUSU M-210, said M-309, said M-310, said M-400, said M-7100, said M-8030, said M-8060, said M-8100, said M-9050, said M-240, said M-245, said M-6100, said M-6200, said M-6250, said M-6300, Said M-6400, said M-6500 (above, Toagosei make), KAYARAD R-551, said R-712, the TMPTA, The HDDA, the TPGDA, the PEG400DA, the MANDA, the HX-220, the HX-620, said R-604, the DPCA-20, DPCA-30, the DPCA-60, the DPCA-120 (above) Nippon Kayaku Co., Ltd. make and screw coat #295 — said — 300 — said — 260 — said — 312 and said 335H.P. — said — 360, GPT, and 3PA — said — 400 (above, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. make) etc. can be raised.

[0020] These ethylenic unsaturated compound (B) is 25 - 150 weight section especially preferably 20 to 200 weight section more preferably ten to 250 weight section preferably to copolymer (A) 100 weight section which is independent, or may use two or more sorts together, and has alkali solubility. The sensitivity at the time of exposure may fall easily that they are less than ten weight sections, when 250 weight sections are exceeded, compatibility with a copolymer (A) may worsen, and it may become difficult for preservation stability to fall or to form a not less than 20-micrometer thick film.

[0021] (C) As a radiation radical polymerization initiator (henceforth "a radiation radical polymerization initiator (C)" which is the (C) ingredient of radiation radical polymerization initiator this invention, For example, acyloins, such as alpha-diketone; benzoin, such as benzyl and diacetyl; Benzoin methyl ether, Acyloin ether, such as benzoin ethyl ether and benzoin iso-propyl ether; A thioxan ton, 2,4-diethylthio xanthone and thio xanthone 4-sulfonic acid, Benzophenone, 4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone, Benzophenones, such as 4,4'-bis(diethylamino)benzophenone; An acetophenone, p-dimethylamino acetophenone, alpha, and alpha-dimethoxy- alpha-acetoxybenzophenone, An alpha and alpha-dimethoxy- alpha-phenylacetophenone, a p-methoxy acetophenone, 1-[2-methyl-4-methylthio phenyl]-2-morpholino 1-propanone, Acetophenones, such as an alpha and alpha-dimethoxy- alpha-morpholino methylthio phenylacetophenone and 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-one; Anthraquinone, Quinone, such as 1,4-naphthoquinone; Phenacyl chloride, tribromonethyl phenylsulfone, Halogenated compounds, such as tris (trichloromethyl)-s-triazine; [1,2'-screw imidazole]-3,3',4,4'-tetraphenyl, [1,2'-screw imidazole] Screw imidazole derivatives, such as -1,2'-dichlorophenyl 3,3',4,4'-tetraphenyl,

Peroxides, such as di-tert-butyl peroxide; Acyl phosphine oxide, such as 2,4,6-trimethyl benzoyldiphenyl phosphine oxide, is mentioned. As a commercial item, it is IRGACURE 184, 651, 500, and 907, CGI369, and CG24-61 (above). Made in Tiba Specialty Chemicals, RUSHIRINLR8728, RUSHIRIN TPO (above, BASF A.G. make), DAROKYUA 1116 and 1173 (above, made in Tiba Specialty Chemicals), YUBEKURIRU P36 (product made from UCB), etc. can be mentioned. The compound which has hydrogen donating property like mercaptobenzothiazole and mercaptobenzoxazol if needed can also be used together with the above-mentioned optical radical polymerization initiator.

[0022]As a desirable compound, in various radiation radical polymerization initiators mentioned above, 1-[2-methyl-4-methylthio phenyl]-2-morpholino 1-propanone, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)- Butan-1-one, Acetophenones, such as an alpha and alpha-dimethoxy-alpha-phenylacetophenone. Phenacyl chloride, tribromomethyl phenylsulfone, 2,4,6-trimethyl benzoyldiphenyl phosphine oxide, Concomitant use with 1,2'-screw imidazole derivatives, 4,4'-diethylamino benzophenone, and mercaptobenzothiazole, RUSHIRIN TPO, IRGACURE 651, etc. can be mentioned. These compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. The amount used is 2 - 30 weight section especially preferably one to 30 weight section more preferably 0.1 to 50 weight section preferably to alkali solubility copolymer (A) 100 weight section. When it is easy to be influenced by radical inactivation according that this amount used is 1 or less % of the weight to oxygen (fall of sensitivity) and 50 % of the weight is exceeded, there is a tendency for compatibility to worsen or for preservation stability to fall. It is also possible to use together these radiation radical polymerization initiator and a radiosensitizing agent.

[0023]Other ingredients: In this invention, ingredients other than the copolymer (A) which has above-mentioned alkali solubility, an ethylenic unsaturated compound (B), and a radiation radical polymerization initiator (C), such as a solvent and various kinds of additive agents, can be used if needed.

[0024]What can dissolve uniformly an alkali solubility copolymer (A) and each ingredient, and does not react to each ingredient as an organic solvent is used. As such an organic solvent, the polymerization solvent used when manufacturing an alkali solubility copolymer (A), and the same solvent can be used, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, N-methylformanilide, N-methylacetamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, benzyl ethyl ether, Dihexyl ether, acetonylacetone, isophorone, caproic acid, Caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, High boiling point solvents, such as benzyl acetate, ethyl benzoate, a diethyl oxalate, a diethyl maleate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, and a phenyl cellosolve acetate, can also be added.

[0025]In these organic solvents, from solubility, reactivity with each ingredient, and the ease of coat formation. The alkyl ether of polyhydric alcohol, such as ethylene glycol monoethyl ether and diethylene glycol monomethyl ether; Ethylcellosolve acetate, The alkyl ether acetate of polyhydric alcohol, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate; 3-ethoxyethyl propionate, Ester species, such as 3-methoxy methyl propionate and 2-ethyl hydroxypropionate; ketone, such as diacetone alcohol, is preferred. The amount of the above-mentioned solvent used can be suitably decided according to a use, a coating method, etc.

[0026]Thermal polymerization inhibitor can be added in the radiation-sensitive resin composition of this invention. As such thermal polymerization inhibitor, pyrogallol, benzoquinone, hydroquinone, Methylene blue,



tert-butylcatechol, monobenzyl ether, Methylhydroquinone, amyl quinone, friend ROKISHI hydroquinone, n-butylphenol, Phenol, hydroquinone monopropyl ether, 4,4'-(1-methylethylidene) screw (2-methyl phenol), 4,4'-(1-methylethylidene) screw (2,6-dimethylphenol), 4, and 4'-[1 - [4-(1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl) phenyl] An ethylidene] bisphenol, 4,4',4''-ethylidenetris (2-methyl phenol) and 4,4',4''-ethylidenetrisphenol, 1,1,3-tris (2,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenylpropane, etc. can be mentioned. The amount of these compounds used is five or less weight sections preferably to copolymer (A) 100 weight section which has alkali solubility.

[0027]A surface-active agent can also be blended with the radiation-sensitive resin composition of this invention in order to raise spreading nature, antifoam, leveling nature, etc. As a surface-active agent, it is BM-1000 and BM-1100 (above), for example. BM The product made by KEMI, the megger fuck F142D, said F172, said F173, said F183 (above) The Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, Fluorad FC-135, the FC-170C, The FC-430, the FC-431 (above, Sumitomo 3M make), The Sir chlorofluocarbon S-112, said S-113, said S-131, said S-141, said S-145 (above) The fluorochemical surfactant marketed with trade names, such as the Asahi Glass Co., Ltd. make, SH-28PA, said-190, said-193, SZ-6032, and SF-8428 (above, Dow Corning Toray Silicone make), can be used. The loadings of these surface-active agents are five or less weight sections preferably to copolymer (A) 100 weight section which has alkali solubility.

[0028]In order to raise an adhesive property with a substrate, a bonding assistant can also be used for the radiation-sensitive resin composition of this invention. As a bonding assistant, a functionality silane coupling agent is effective. With a functionality silane coupling agent here A carboxyl group, a methacryloyl group, The silane coupling agent which has reactive substituents, such as an isocyanate group and an epoxy group, is meant, As an example, trimethoxysilyl benzoic acid, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, Vinyltriacetoxysilane, vinyltrimetoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, gamma-glycidioxypropyltrimetoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, etc. can be mentioned. As for the loadings, 20 or less weight sections per alkali solubility copolymer (A) 100 weight section are preferred.

[0029]In order to perform soluble fine adjustment to an alkali developing solution to the radiation-sensitive resin composition of this invention, Acetic acid, propionic acid, n-butyric acid, iso-butyric acid, n-valeric acid, an iso-valeric acid, Monocarboxylic acid, such as benzoic acid and \*\*\*\* leather acid; Lactic acid, 2-hydroxybutyric acid, 3-hydroxybutyric acid, salicylic acid, m-hydroxybenzoic acid, para-hydroxybenzoic acid, 2-hydroxy \*\*\*\* leather acid, 3-hydroxy \*\*\*\* leather acid, 4-hydroxy \*\*\*\* leather acid, Hydroxymonocarboxylic acid, such as 5-hydroxy isophthalic acid and SHIRINGIN acid; Oxalic acid, Succinic acid, glutaric acid, adipic acid, maleic acid, itaconic acid, hexahydrophthalic acid, Phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, 1, 2-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,2,4-cyclohexane tricarboxylic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, Polyvalent carboxylic acid, such as cyclopentane tetracarboxylic acid, butanetetracarboxylic acid, and 1,2,5,8-naphthalene tetracarboxylic acid; Itaconic acid anhydride, A succinic anhydride, anhydrous citraconic acid, anhydrous dodecenyl succinic acid, anhydrous TORIKARUBANIRU acid, a maleic anhydride, anhydrous hexahydrophthalic acid, anhydrous methyl tetrahydrophthalic acid, anhydrous himic acid, 1,2,3,4-butane tetracarboxylic dianhydride, cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, Acid anhydrides, such as phthalic anhydride, pyromellitic dianhydride, trimellitic anhydride, anhydrous benzophenone tetracarboxylic acid, ethylene glycol screw anhydrous trimellitate, and glycerin tris

anhydrous trimellitate, can also be added.

[0030]To the radiation-sensitive resin composition of this invention, a filler, colorant, a viscosity controlling agent, etc. can also be added if needed. As a filler, silica, alumina, talc, bentonite, zirconium silicate, granulated glass, etc. can be mentioned. As colorant, extender; flowers of zinc, such as an alumina hydrate, clay, barium carbonate, and barium sulfate, Lead white, the chrome yellow, red lead oxide, ultramarine, Prussian blue, titanium oxide, zinc chromate, red ocher, Inorganic pigments, such as carbon black; Brilliant carmine 6B, Permanent Red 6B, Permanent Red R, benzidine yellow, copper phthalocyanine blue, Organic colors, such as Phthalocyanine Green; acid dye, such as direct color; low serine, such as basic stain; direct Scarlett, such as magenta and a rhodamine, and a direct orange, and metanil yellow, is mentioned. Bentonite, silica gel, an aluminium powder, etc. can be mentioned as a viscosity controlling agent. The loadings of these additive agents should just be a range which does not spoil the essential characteristic of a constituent, and are 50 or less % of the weight to the constituent obtained preferably.

[0031]Preparation of a radiation-sensitive resin composition : in order to prepare the radiation-sensitive resin composition of this invention, In not adding a filler and paints, each ingredient of the above (A), (B), and (C), What is necessary is for what is necessary just to be to accept necessity, to mix and to stir other ingredients by the usual method, to use dispersion machines, such as dissolver, a homogenizer, and 3 roll mills, in adding a filler and paints, to distribute and just to mix these ingredients. Each ingredient or the constituent obtained may be further filtered using a mesh, a membrane filter, etc. if needed.

[0032]Direction for use of a radiation-sensitive resin composition : according to a use, the radiation-sensitive resin composition of this invention which was described above, On the method of using it, while it has been liquefied, or a flexible base film beforehand, a photosensitive resin composition can be applied and dried, a photosensitive coat (photosensitive layer) can be formed, and it can use by any method of the method (the dry film method) of using this for a substrate, sticking it. However, as for the photosensitive layer by which it was formed on the base film in the case of the dry film method, it is preferred at the time of intact to laminate and save a cover film on this.

[0033]As a base film for dry films, synthetic resin films, such as polyethylene terephthalate (PET), polyethylene, polypropylene, polycarbonate, polyether sulphone, and polyvinyl chloride, can be used, for example. The thickness of a base film has the preferred range of 15-125 micrometers.

[0034]An applicator, a bar coating machine, a roll coater, a curtain flow coater, a die coater, a spin coater, screen-stencil, etc. are used for formation of a coat. The range of 10-150 micrometers is suitable for the thickness of a coat by the thickness after desiccation.

[0035]The cover film for dry films is for protecting the photosensitive layer at the time of intact stably, and is removed at the time of use. Therefore, it is not necessary to separate at the time of intact but, and it is necessary to have moderate detachability so that it can remove easily at the time of use. As a cover film which fulfills such conditions, a PET film, a polypropylene film, a polyethylene film, etc. can be used. The above-mentioned film which coated or burned silicone may be used. As for the thickness of a cover film, about 15-100 micrometers is good.

[0036]A cover film has oxygen impermeableness and prevents the adverse effect of oxygen at the time of exposure. In order to prevent adhesion of the photo mask for pattern formation to which it is stuck at the time of exposure, the layer of a water soluble resin composition can be further formed on a photosensitive

layer (when it is such a dry film, on the layer of a water soluble resin composition, a cover film is laminated and saved). The layer of a water soluble resin composition is formed by applying and drying the 5 to 20-% of the weight solution of polyvinyl alcohol or partial saponification polyvinyl acetate so that it may become 1-10 micrometers of dry membrane thickness. In the solution of a water soluble resin composition, ethylene glycol, propylene glycol, a polyethylene glycol, etc. can also be added. On the occasion of preparation of this solution, a solvent, for example, methanol, ethylene glycol monomethyl ether, acetone, etc. can also add a water-soluble commercial defoaming agent etc. in consideration of the viscosity of liquid, and antifoam.

[0037]Next, it explains in more detail about the formation method of a coat (photosensitive layer), and the approach of a coat.

[0038]1. A formation method of a coat : 1-1 A desired coat can be formed by applying the photosensitive resin composition solution mentioned above when a liquid resin composition was used on a predetermined substrate, and removing a solvent with heating. As a coating method to a substrate top, a spin coat method, the roll coat method, screen printing, the applicator method, etc. are applicable. Although the drying condition of the coat of this invention constituent changes with thickness of the kind of each ingredient in a constituent, a blending ratio, and a coat, etc., 60-160 \*\*, it is 80-150 \*\* preferably, and is usually a for [ 5 to 20 minutes ] grade. When drying time is too brief, the adhesion condition at the time of development worsens, and when too long, the fall of the resolution by a heat fogging may be caused. The substrate face needs to be coated with metal, when carrying out plating treatment of the substrate which applied the radiation-sensitive resin composition of this invention and forming a vamp or wiring. Although methods of coating a substrate face with metal include the method of vapor-depositing metal, the method of carrying out sputtering, etc., the coating method in particular of the metal used for the substrate used in this invention is not limited.

[0039]1-2 When a dry film is used, in using an above-mentioned dry film, a cover film is exfoliated and it transfers a photosensitive layer to a substrate. As a transfer method, the thermo-compression-bonding method which heats the substrate beforehand is preferred. As well as the case where it is liquefied and is used when using a dry film, using the substrate which coated metal, plating treatment can be carried out and wiring can be formed.

[0040]2. The radiation irradiation method : the obtained photosensitive coat can be irradiated with the ultraviolet rays or visible light whose wavelength is 300-500 nm via the photo mask which has a predetermined pattern, for example, exposure parts other than a vamp pattern or a circuit pattern can be stiffened. Radiation means ultraviolet rays, visible light, a far ultraviolet ray, X-rays, an electron beam, etc., and a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a metal halide lamp, argon gas laser, etc. can be used as a light source here. Although a dose of radiation changes with the kind of each ingredient in a constituent, loadings, thickness of a coat, etc., when it is high-pressure mercury-vapor lamp use, for example, it is 100 - 1500 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0041]3. Developing method : as a developing method after radiation irradiation, use an alkaline aqueous solution as a developing solution, dissolve and remove an unnecessary non-exposed area, make only an exposure part remain, and obtain the hardening layer of a prescribed pattern. As a developing solution, for example Sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, A sodium silicate, metasilicic acid sodium, an ammonia solution, ethylamine, N-propylamine, diethylamine, di-n-propylamine, triethylamine,

Methyldi ethylamine, dimethylethanolamine, triethanolamine, The solution of alkali, such as tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammoniumhydroxide, pyrrole, piperidine, 1,8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, and 1,5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonane, can be used. The solution which carried out adequate amount addition of water soluble organic solvents and surface-active agents, such as methanol and ethanol, can also be used for the solution of the above-mentioned alkali as a developing solution. Although developing time changes with thickness of the kind of each ingredient in a constituent, a blending ratio, and a coat, etc., it may usually be for 30 to 360 seconds, and any, such as a liquid peak method, a dipping method, a paddle method, a spray method, and the shower developing-negatives method, may be sufficient as the method of development. After development performs stream washing for 30 to 90 seconds, and it is made air-dry using an air gun etc., or it is made to dry it under heating, such as a hot plate and oven.

[0042]4. post-processing: — the photosensitive coat which consists of a constituent of this invention — the aforementioned radiation irradiation — although it can be made to fully harden, it can be made to harden further with additional radiation irradiation (henceforth a postexposure) and heating according to a use. Although it can carry out in said radiation irradiation method and a similar way as a postexposure and a dose of radiation in particular is not limited, in high-pressure mercury-vapor lamp use, 100 – 2000 mJ/cm<sup>2</sup> is preferred. Using heating apparatus, such as a hot plate and oven, if the method at the time of heating is on a predetermined temperature, for example, time predetermined at 60–100 \*\*, for example, a hot plate, it should just carry out heat-treatment for 5 to 60 minutes in 5 to 30 minutes, and in oven. By this post-processing, the hardening layer of a prescribed pattern which has the still better characteristic can be obtained.

[0043]5. The substrate which performed plating treatment post-processing is immersed in the various plating solutions for electroplating, and plate by setting up a current value and resistance welding time so that it may become desired plating thickness.

[0044]6. What is necessary is just to immerse this substrate in the release liquid under stirring for 5 to 30 minutes at 50–80 \*\*, in order to exfoliate the hardening layer of this invention from exfoliation processing, for example, the substrate which carried out plating treatment. As release liquid used here, the solution of quarternary ammonium salt and the mixed solution of quarternary ammonium salt, dimethyl sulfoxide, and water can be raised, for example.

[0045]

[Example]Hereafter, although the example of this invention is described concretely, this invention is not limited to these. Except for the case where it shows clearly especially, a "part" shows a "weight section" and "% of the weight" is shown "%."

[0046]After carrying out the nitrogen purge of the flask to which example of <composition of alkali solubility copolymer (A)> composition A-1 dry ice / methanol dephlegmator was attached, 3.0 g of 2,2'-azobis isobutyronitrile was taught as a polymerization initiator, and 100.0 g of 3-ethoxyethyl propionate was taught as a solvent, and it stirred until the polymerization initiator dissolved. Then, after teaching 35.0 g of alpha-methyl-p-hydroxystyrene, the methacrylic acid 15.0g, and 50.0 g of n-butyl acrylate, stirring was begun gently. Subsequently, the temperature of the solution was raised at 80 \*\* and the polymerization was performed at this temperature for 7 hours. Then, the resultant was dropped at a lot of methanol, and the resultant was solidified. It remelted to the tetrahydrofuran of a congelation and the weight after rinsing this

congelation, and was made to solidify again with a lot of methanol. After performing this remelting-coagulation operation a total of 3 times, vacuum drying of the obtained congelation was carried out at 40 °C for 48 hours, and the target copolymer A-1 was obtained.

[0047] According to other synthetic examples and the presentation table of the example of comparison composition following table 1, the kind and quantity of the compound were changed and also the copolymer of A-2 to A-18 was compounded like the synthetic example A-1. Example CA of comparison composition-1 and CA-2 were obtained similarly.

[0048]

[Table 1]

合成例および比較合成例の組成表															
合成例	開始剤 AIBN	溶剤		a 成分		b 成分			c 成分						
		s1	s2	a1	a2	b1	b2	b3	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7
A-1	3	100	—	15	—	35	—	—	50	—	—	—	—	—	—
A-2	3	100	—	10	—	40	—	—	50	—	—	—	—	—	—
A-3	3	100	—	20	—	20	—	—	20	—	40	—	—	—	—
A-4	3	100	—	20	—	20	—	—	30	—	30	—	—	—	—
A-5	3	100	—	10	—	30	—	—	50	—	10	—	—	—	—
A-6	3	100	—	10	—	35	—	—	—	50	—	—	5	—	—
A-7	3	—	100	20	—	25	—	—	—	35	—	20	—	—	—
A-8	3	—	100	15	—	15	—	—	45	—	—	20	—	5	—
A-9	3	—	100	20	—	30	—	—	—	45	—	—	—	—	5
A-10	3	—	100	20	5	10	—	—	—	20	—	45	—	—	—
A-11	3	100	—	15	10	10	—	—	—	20	—	45	—	—	—
A-12	3	100	—	10	25	10	—	—	—	20	—	45	—	—	—
A-13	3	100	—	20	—	20	—	—	20	—	—	40	—	—	—
A-14	3	100	—	20	—	20	—	—	15	—	—	45	—	—	—
A-15	3	100	—	20	—	—	20	—	20	—	—	40	—	—	—
A-16	3	100	—	20	—	—	—	20	20	—	—	40	—	—	—
A-17	3	100	—	20	—	20	—	—	15	—	—	40	—	5	—
A-18	3	100	—	20	—	20	—	—	15	—	—	40	—	—	5
比較合成例															
CA-1	3	100	—	55	—	35	—	—	10	—	—	—	—	—	—
CA-2	3	100	—	15	—	—	—	—	50	—	—	35	—	—	—

cable address: — azobisisobutyronitrile; 2,2'-azobis isobutyronitrile s1: 3-ethoxyethyl propionate s2: 3-ethoxymethyl propionate a1: Methacrylic acid a2: 2-hexahydro phthaloyl ethyl methacrylate b1: . alpha-methyl-p-hydroxystyrene b2: . alpha-methyl-m-hydroxystyrene b3: . 4-allylphenol c1: n-butyl acrylate c2: N-butyl methacrylate c3: Dicyclopentanil acrylate c4: Dicyclopentanil methacrylate c5: Styrene c6: Isoprene c7: Butadiene

[0049] Copolymer A-1 obtained in the example 1 of example 1 composition 50.0 g is dissolved in 122.2 g of 3-ethoxyethyl propionate, As an optical radical polymerization initiator, 3.34 g of [1,2'-screw imidazole]-1,2'-dichlorophenyl 3,3',4,4'-tetraphenyl, 3.34 g of 4,4'-bis(diethylamino)benzophenone, 2.01 g of mercaptobenzothiazole, ARONIKKUSU M-8060 (made by Toagosei) 66.8g, 20.1 g of dicyclopentanyl methacrylate, As a bonding assistant, 0.7 g of gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane, 4,4'-[1-[4-[1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol 2.7g was dissolved as a surface-active agent as BM-1000 (BM product made by KEMI) 0.4g, and thermal polymerization inhibitor, and it was considered as the uniform constituent solution. This constituent solution was filtered with the capsule filter with the aperture of 30 micrometers, and the radiation-sensitive liquid resin composition was obtained.

[0050] According to Example 2 - the 20 following table 2, the radiation-sensitive liquid resin composition of Examples 2-20 was obtained like Example 1 except having changed the presentation.

[0051] The dry film was prepared using the radiation-sensitive liquid resin composition obtained in example 21 Example 1. As a base film, the die coater was used on the 50-micrometer-thick PET film (G2 by Teijin, Ltd.), the radiation-sensitive liquid resin composition obtained in Example 1 was applied, and the 25-micrometer-thick photosensitive coat (dry film) was obtained. On said coat, as a cover film, the 25-micrometer-thick detachability PET film (Product GF[ made from TAMAPOLY Maher ]-1) was laminated, and the coat was protected.

[0052] Example 21 and Example 22 which is dry films similarly were acquired except having used the constituent obtained in Example 2 as an example 22 radiation-sensitive liquid resin composition.

[0053] The comparative example 1 and the comparative example 2 as well as Example 1 were acquired except having used CA-1 and CA-2 which were obtained in the example of comparison composition as the comparative example 1 and a comparative example 2 radiation-sensitive liquid resin composition.

[0054] Preparation 1-1 of a <evaluation (1) of the characteristic> coat When a liquid resin composition is used, after applying said solution with a spinner on the substrate which gave the golden coat of 0.1-micrometer thickness on a 4-inch silicon wafer, Prebake was carried out on the hot plate for 5 minutes at 90 \*\*, and the coat of about 30 micrometers of thickness was formed.

[0055] 1-2 After heating beforehand the 4-inch silicon wafer which was gold-plated in the case of the dry film at 80-120 \*\*, The detachability film on the dry film obtained in the example was exfoliated, it put on the 4-inch silicon wafer which gold-plated the photosensitive layer side, the dry film was transferred on the wafer by thermocompression bonding, and the sample for evaluation was created.

[0056] (2) The golden coat silicon wafer with a coat obtained by the evaluation above of resolution was irradiated with the ultraviolet rays of 1000 mJ/cm<sup>2</sup> from the high-pressure mercury-vapor lamp (MA100 by Karl Suss) via the mask for resolution measurement. After carrying out shower development of this for 90 seconds by 23 \*\* and shower pressure 0.5 kgf/cm<sup>2</sup> using tetramethylammonium hydroxide 0.5% solution, 23 \*\* stream washing was carried out, the nitrogen blow of the substrate was carried out, and the hardening layer of the prescribed pattern was obtained. This was observed with the optical microscope and the minimum part pantograph bounce width which remains on a wafer was measured. The result was shown in Table 3.

[0057] (3) Sectional shape was observed for the pattern shape after the development in the evaluation

above (2) of pattern shape with the scanning electron microscope, and pattern shape was evaluated. There is no skirt length to a substrate and the thing of "O" and the other pattern shape was judged for the thing of the pattern shape which the degree of wall angle holds at 90 ° to be "x." The result was shown in Table 3.

[0058](4) The gold plate withstand type test was done for the check of the evaluation plating tolerance of gold plate tolerance, good wiring, and bump formation performance. The wafer with a prescribed pattern obtained above (1) is divided into one fourth, The cyanogen liquid gilding which heated the divided wafer at 40 °C tempeh REXX 401 (after being immersed in the Electroplating Engineers of Japan, Ltd. make" for 5 minutes) After forming a gold bump with a sink thickness of about 16 micrometers for 1.4 mA (0.85 A/dm<sup>2</sup>) current for 5 minutes, it was pure and stream washing of the wafer was carried out. The same operation is repeated twice, two pieces of wafers are observed with viewing and an optical microscope, there are no peeling and swelling of a pattern, and the case where "O" and a pattern had peeling and a swelling in the case where the pattern shape before immersion is held as it is was judged to be "x." The result was shown in Table 3.

[0059](5) After applying said radiation-sensitive resin solution with a spinner on the substrate which gave the golden coat of 0.1-micrometer thickness on the evaluation silicon wafer of 4 inches of adhesion with a substrate, prebake was carried out on the hot plate for 5 minutes at 90 °C, and the coat of 30 micrometers of thickness was formed. Next, it irradiated with the ultraviolet rays of 1000 mJ/cm<sup>2</sup> via the mask for resolution measurement using the high-pressure mercury-vapor lamp (MA100 by Karl Suss). Shower development of this silicon wafer was carried out for 90 seconds using tetramethylammonium hydroxide solution 0.5% by the temperature of 23 °C, and shower pressure 0.5 kgf/cm<sup>2</sup>. The stream washed for 1 minute after development using ultrapure water at 23 °C. carrying out microscope observation of the obtained pattern — an adhesion side with the substrate of a pattern — being narrow (crevice) — the case where it is not observed — the adhesion side of "O", a pattern, and a substrate — being narrow (crevice) — the case where it was observed was judged to be "x." The result was shown in Table 3.

[0060](6) The substrate to which the wettable evaluation prescribed pattern of plating was attached was pulled out after being immersed in said plating solution for 1 minute, the wettability of plating visually was checked, the case where it was good was judged to be "O", and the case where it was bad was judged to be "x." The result was shown in Table 3.

[0061](7) From the silicon wafer after the gold plate obtained by the detachability above-mentioned °C, since the hardening layer of a prescribed pattern is exfoliated, This silicon wafer is immersed in the release liquid (dimethylsulfoxide solution of 0.5% tetramethylammonium hydroxide (1.5% water)) under stirring for 5 minutes at 50 °C, The hardening layer of the prescribed pattern was exfoliated (the wet method), \*\*\*\*\* of the hardening layer residue on a substrate was observed using the optical microscope, and detachability was evaluated. These results were shown in Table 3.

[0062]

[Table 2]

	共重合体(A) No. / g	化合物(B) 化合物/g	開始剤 (C)	溶剤 化合物/g	組成物の 形状
実施例 1	A-1/50.0	M8060/66.8	* 1	s1/122.2	液状
実施例 2	A-2/ "	"	"	"	"
実施例 3	A-3/ "	"	"	"	"
実施例 4	A-4/ "	"	"	"	"
実施例 5	A-5/ "	"	"	"	"
実施例 6	A-6/ "	"	"	"	"
実施例 7	A-7/ "	"	"	"	"
実施例 8	A-8/ "	"	"	"	"
実施例 9	A-9/ "	"	"	"	"
実施例 10	A-10/ "	"	"	"	"
実施例 11	A-11/ "	"	"	s2/122.2	"
実施例 12	A-12/ "	"	"	"	"
実施例 13	A-13/ "	"	"	s1/122.2	"
実施例 14	A-13/ "	M5600/66.8	"	"	"
実施例 15	A-13/ "	M8060/66.8	* 2	s3/122.2	"
実施例 16	A-14/ "	"	* 1	"	"
実施例 17	A-15/ "	"	"	s1/122.2	"
実施例 18	A-16/ "	"	"	"	"
実施例 19	A-17/ "	"	"	"	"
実施例 20	A-18/ "	"	"	"	"
実施例 21	A-1/ "	"	"	s1/ --	74 $\mu$ m
実施例 22	A-2/ "	"	"	"	"
比較例 1	CA-1/ "	"	"	1/122.2	液状
比較例 2	CA-2/ "	"	"	"	"

The kind and quantity \*1 C-1/C-2/C-3=3.34/3.34/2.01\*2 C-4/C-5=22.0/12.0 cable address of an initiator

M8060 : ARONIKKUSU M-8060 M5600 : ARONIKKUSU M-5600 (initiator)

(C-1: .) 1,2'-screw imidazole-1, 2'-dichlorophenyl 3,3',4,4'-tetraphenyl C-2 :

4,4'-bis(diethylamino)benzophenone C-3: Mercaptobenzothiazole C-4:2,4,6-trimethyl benzoyldiphenyl phosphine oxide (RUSHIRIN TPO)

C-5: 2,2-dimethoxy- 1,2-diphenylethan 1-one (IRGACURE 651)

Solvent: s1 : 3-ethoxyethyl propionate s2: 3-ethoxymethyl propionate s3:

Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA)

[0063]

[Table 3]



実施例	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン 形状	金メッキ 耐性	基板との 密着性	メッキ濡 れ性	剥離性
実施例 1	20	○	○	○	○	なし
実施例 2	20	○	○	○	○	なし
実施例 3	20	○	○	○	○	なし
実施例 4	20	○	○	○	○	なし
実施例 5	20	○	○	○	○	なし
実施例 6	20	○	○	○	○	なし
実施例 7	20	○	○	○	○	なし
実施例 8	20	○	○	○	○	なし
実施例 9	20	○	○	○	○	なし
実施例 10	20	○	○	○	○	なし
実施例 11	20	○	○	○	○	なし
実施例 12	20	○	○	○	○	なし
実施例 13	20	○	○	○	○	なし
実施例 14	20	○	○	○	○	なし
実施例 15	20	○	○	○	○	なし
実施例 16	20	○	○	○	○	なし
実施例 17	20	○	○	○	○	なし
実施例 18	20	○	○	○	○	なし
実施例 19	20	○	○	○	○	なし
実施例 20	20	○	○	○	○	なし
実施例 21	20	○	○	○	○	なし
実施例 22	20	○	○	○	○	なし
比較例 1	60	×	×	○	×	あり
比較例 2	80	×	×	×	×	あり

[0064]

[Effect of the Invention] The development by an alkaline aqueous solution is possible for the radiation-sensitive resin composition of this invention, and the radiation-sensitive dry film using it. It has the resolution of 50 micrometers or less by not less than 20-micrometer thickness, and moreover, it can excel in adhesion with the substrate at the time of development, the wettability to a plating solution and the plating solution-proof nature to a plating solution can be shown further, and the good wiring by plating can be formed, and the exfoliation from a hardened material is also excellent.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-39709

(P2000-39709A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2 2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 1 1
291/06		291/06	4 J 0 2 6
G 0 3 F 7/004	5 1 2	G 0 3 F 7/004	5 1 2 5 E 3 4 3
7/033		7/033	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平10-209235	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成10年7月24日 (1998.7.24)	(72) 発明者	廣瀬 浩一 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	道野 善行 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	木村 徹 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物、パンプ形成用および配線形成用材料ならびにドライフィルムレジスト

## (57) 【要約】

【解決手段】 (A) (a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(c) 他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位からなるアルカリ可溶性を有する共重合体、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および (C) 放射線ラジカル重合開始剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【効果】 パンプ形成用および配線形成用材料として好適な感放射線性樹脂組成物を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) カルボキシ基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(c) 他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位からなるアルカリ可溶性を有する共重合体、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および(C) 放射線ラジカル重合開始剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分が(a) カルボキシ基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位1~50重量%、(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位1~50重量%、(c) 他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位5~80重量%からなるアルカリ可溶性を有する共重合体であることを特徴とする、請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 (b) 成分を与えるフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物が、 $\alpha$ -メチル-p-ヒドロキシスチレンであることを特徴とする、請求項1または請求項2記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1~3記載の感放射線性樹脂組成物を用いることを特徴とするドライフィルムレジスト。

【請求項5】 請求項1~3記載の感放射線性樹脂組成物を用いたバンプ形成用および配線形成用材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物およびこれを用いたバンプ形成用および配線形成用材料に関し、さらに詳しくは、回路基板の製造および半導体や電子部品の回路基板への実装の際に行うバンプ形成などのフォトアプリケーションに好適な感放射線性樹脂組成物およびこれを用いたバンプ形成用材料および配線形成用材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フォトアプリケーションとは、感放射線性樹脂組成物を加工物表面に塗布し、フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターンニングし、これをマスクとして化学エッチング、電解エッチングまたは電気メッキを主体とするエレクトロフォーミング技術を単独で、または組み合わせて各種精密部品を製造する技術の総称であり、現在の精密微細加工技術の主流となっている。近年、電子機器のダウン・サイジングに伴い、LSIの高集積化、多層化が急激に進んでおり、LSIを電子機器に搭載するための基板への多ピン実装方法が求められ、TAB方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが注目されてきている。このような多ピン実装方法では、接続用端子であるバンプと呼ばれる高さ15 $\mu$ m以上の突起電極が、基板上に高精度に配置されることが必要であり、今後、さらにLSIの小型化に対応するた

めにバンプの高精度化がより一層必要になってきている。

【0003】このようなバンプを形成するときには使用される材料は特にバンプ形成用材料と呼ばれることもあるが、このバンプ形成用材料に対する要求項目としては、20 $\mu$ m以上の膜厚を形成できること、基板に対する密着性を有すること、バンプ形成としてメッキを行う際に、メッキ液に対する良好な濡れ性および耐メッキ液性を有していること、かつメッキを行った後に、剥離液等で容易かつ十分に剥離されることなどが求められる。

【0004】しかし、従来のバンプ形成用材料は、フォトリソグラフィにおける現像時の基板との密着性と、メッキ液に対する濡れ性および耐メッキ液性の点において満足できるものでなかった。現像時に基板との密着性が乏しいと、バンプを形成するためのパターンサイズが微細化するにつれ、現像時に基板からレジストパターンが脱落する問題が生じる。また、メッキ液に対する濡れ性が低いと基板上に均一なメッキが形成されないという問題が生じる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルカリ現像液に対する現像性と20 $\mu$ m以上の膜厚で十分な解像度を有し、しかも、現像時の基板との密着性に優れ、さらにメッキ液に対する濡れ性と耐メッキ性を示し、メッキによる良好な配線を形成することができ、かつ硬化物の基板からの剥離性も優れ、バンプ形成用および配線形成用材料として好適な感放射線性樹脂組成物を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) (a) カルボキシ基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(c) 他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位を含有してなるアルカリ可溶性共重合体、(B) 少なくとも1個以上のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および(C) 放射線ラジカル重合性開始剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、ならびにこの感放射線性樹脂組成物からなるバンプ形成用および配線形成用材料を提供するものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感放射線性樹脂組成物の構成成分について説明する。

## 【0008】＜感放射線性樹脂組成物＞

(A) アルカリ可溶性共重合体：本発明に用いられる

(A) 成分は、アルカリ可溶性を有する共重合体（以下、「アルカリ可溶性共重合体(A)」という）であり、

(a) カルボキシ基を有するラジカル重合性化合物を通常1~50重量%、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%、(b) フェノール性水

酸基を有するラジカル重合性化合物を通常1~50重量%、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%、および(c)他のラジカル重合性化合物を通常5~80重量%、好ましくは20~70重量%、特に好ましくは30~60重量%を、溶媒中でラジカル共重合することにより得ることができる。

【0009】(a)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物

本発明の(a)成分である、カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物(以下、「カルボキシル基化合物

(a)」という)はアルカリ可溶性共重合体(A)のアルカリ可溶性を調節し、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-サクシノイルエチル(メタ)アクリレート、2-マレイノイルエチル(メタ)アクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルエチル(メタ)アクリレート、 $\omega$ -カルボキシーポリカプロラクトンモノアクリレート(市販品としては、例えば東亜合成(株)製アロニックスM-5300)、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート(市販品としては、例えば同社製アロニックスM-5400)、アクリル酸ダイマー(市販品としては、例えば同社製アロニックスM-5600)、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート(市販品としては、例えば同社製アロニックスM-5700)などのモノカルボン酸;マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸などのカルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸誘導体などが使用できる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。これらの中ではアクリル酸、メタクリル酸、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレートが好ましい。

【0010】上記方法で得られるアルカリ可溶性共重合体(A)中に占めるカルボキシル基化合物(a)に由来する構成単位は通常1~50重量%であり、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%である。この構成単位が少なすぎると、共重合体がアルカリ現像液に溶解し難くなるので、現像後に膜残りを生じ十分な解像度を得ることができないことがある。逆に多すぎると、共重合体のアルカリ現像液に対する溶解性が大きくなりすぎて露光部の溶解、すなわち膜減りが大きくなることもある。

【0011】(b)フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物

本発明の(b)成分である、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物(以下、「フェノール性水酸基化合物(b)」という)としては、例えばp-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-p-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-m-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-o-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-

アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノール、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン等があげられる。これらの中で、p-ヒドロキシスチレンまたは $\alpha$ -メチル-p-ヒドロキシスチレンが好ましい。アルカリ可溶性共重合体(A)中に占めるフェノール性水酸基化合物(b)に由来する構成単位は、通常1~50重量%であり、好ましくは5~40重量%である。この構成単位が少なすぎると、感放射線性樹脂組成物の解像度が低下し、逆に多すぎると、得られる共重合体の分子量が十分に上がらず、膜厚20 $\mu$ m以上の塗膜形成が困難になる。

【0012】また、フェノール性水酸基化合物(b)に由来する構成単位は、アルカリ可溶性を有する共重合体を合成後にフェノール性水酸基に変換できる官能基で保護されたフェノール性水酸基化合物(b)前駆体を用いることもできる。フェノール性水酸基化合物(b)前駆体としては、p-アセトキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-p-アセトキシスチレン、p-ベンジロキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブチルジメチルシロキシスチレン等を用いることができる。これらを用いて得られる共重合体は、適当な処理、例えば塩酸等を用いた加水分解で容易にフェノール性水酸基化合物(b)に由来する構成単位に変換することができる。

【0013】(c)他のラジカル重合性化合物

本発明の(c)成分である、他のラジカル重合性化合物(以下、「他のラジカル化合物(c)」という)は、主としてアルカリ可溶性共重合体(A)の機械的特性を適度にコントロールする目的で使用する。ここで、「他の」とは、前出のラジカル重合性化合物以外のラジカル重合性化合物の意味である。このような他のラジカル重合性化合物(c)としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸アリールエステル類、ジカルボン酸ジエステル類、ニトリル基含有重合性化合物、アミド結合含有重合性化合物、脂肪酸ビニル類、塩素含有重合性化合物、共役ジオレフィン等を挙げることができる。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メ

タ) アクリレートなどの(メタ) アクリル酸アルキルエステル; マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル; フェニル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレートなどの(メタ) アクリル酸アリールエステル; スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $p$ -メトキシスチレン等の芳香族ビニル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物; アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物; 酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニル類; 塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有重合性化合物; 1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ジメチルブタジエン等の共役ジオレフィン類を用いることができる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせることができる。アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める他のラジカル重合性化合物(c)に由来する構成単位は、通常5~80重量%であり、好ましくは20~70重量%で、特に好ましくは30~60重量%である。

【0014】アルカリ可溶性共重合体(A)を製造する際に用いられる重合溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類; テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類; エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類; エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類; トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類; アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類; 酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が挙

げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

【0015】また、ラジカル共重合における重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物; ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシビバレート、1, 1'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化化合物および過酸化水素などを挙げることができる。過酸化化合物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせることでレドックス型の開始剤としてもよい。

【0016】上記方法で得られるアルカリ可溶性共重合体(A)の重量平均分子量Mwはゲルパーミエーションクロマト法ポリスチレン換算で通常1,000~100,000であり、好ましくは2,000~50,000、より好ましくは3,000~20,000である。

【0017】(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物

本発明に用いられる(B)成分である、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(以下、「エチレン性不飽和化合物(B)」という)は、分子中にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する常温で液体または固体の化合物であり、一般にはエチレン性不飽和基として(メタ)アクリロイル基を持つ(メタ)アクリレート化合物、もしくはビニル基を持つ化合物が好ましく用いられる。(メタ)アクリレート化合物としては単官能性化合物と多官能性化合物に分類されるが、いずれの化合物も用いることができる。このようなエチレン性不飽和化合物(B)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシルアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレ

ート、ステアシル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフルル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、tert-オクチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、(メタ) アクリロニトリル、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレートなどの単官能モノマーが挙げられる。

【0018】また、多官能性化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエ

チル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに (メタ) アクリル酸を付加させたエポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシエチルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシシロキシメチルエチルエーテル、テトラメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0019】これらエチレン性不飽和化合物 (B) は、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている化合物の具体例としては、アロニックスM-210、同M-309、同M-310、同M-400、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050、同M-240、同M-245、同M-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500 (以上、東亜合成 (株) 製)、KAYARAD R-551、同R-712、同TMPTA、同HDDA、同TPGDA、同PEG400DA、同MANDA、同HX-220、同HX-620、同R-604、同DPCA-20、DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120 (以上、日本化薬 (株) 製)、ビスコート#295、同300、同260、同312、同335HP、同360、同GPT、同3PA、同400 (以上、大阪有機化学工業 (株) 製) 等をあげることができる。

【0020】これらエチレン性不飽和化合物 (B) は単独でまたは2種以上を併用してもよく、アルカリ可溶性を有する共重合体 (A) 100重量部に対して好ましくは10~250重量部、より好ましくは20~200重量部、特に好ましくは25~150重量部である。10重量部未満であると、露光時の感度が低下しやすく、250重量部を越えると共重合体 (A) との相溶性が悪くなり、保存安定性が低下したり、20 $\mu$ m以上の厚膜を形成することが困難になることがある。

【0021】(C) 放射線ラジカル重合開始剤  
本発明の (C) 成分である、放射線ラジカル重合開始剤 (以下、「放射線ラジカル重合開始剤 (C)」) というとしては、例えばベンジル、ジアセチルなどの $\alpha$ -ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4, 4'

ービス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4'ービス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメトキシ- $\alpha$ -アセトキシベンゾフェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメトキシ- $\alpha$ -フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、1-[2-メチル-4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメトキシ- $\alpha$ -モルホリノ-メチルチオフェニルアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類；アントラキノン、1, 4-ナフトキノンなどのキノン類；フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジンなどのハロゲン化合物；[1, 2'-ビスイミダゾール]-3, 3', 4, 4'-テトラフェニル、[1, 2'-ビスイミダゾール]-1, 2'-ジクロロフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラフェニルなどのビスイミダゾール類、ジ-tert-ブチルパーオキサイドなどの過酸化物；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド類などが挙げられ、また、市販品としては、イルガキュア184、651、500、907、CGI369、CG24-61（以上、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、ルシリンLR8728、ルシリンTPO（以上、BASF（株）製）、ダロキュア1116、1173（以上、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、ユベクリルP36（UCB（株）製）などを挙げるができる。また、必要に応じてメルカプトベンゾチオアゾール、メルカプトベンゾオキサゾールのような水素供与性を有する化合物を上記ラジカル重合開始剤と併用することもできる。

【0022】上述した種々の放射線ラジカル重合開始剤の中で好ましい化合物としては、1-[2-メチル-4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメトキシ- $\alpha$ -フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン類、フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、1, 2'-ビスイミダゾール類と4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンとメルカプトベンゾチオアゾールとの併用、ルシリンTPO、イルガキュア651などを挙げるができる。これらの化合物は単独または2種以上組み合わせで使用することができる。その使用量は、アルカリ可溶性共重合体（A）100重量部に対して好ましくは0.1~50重量部、より好ましくは1~30重量部、特に好ましくは2~30重量部である。この使用量が1重量%以下であると、酸素によるラジカルの失活の影響（感度の低

下）を受けやすく、また50重量%を越えると、相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下する傾向がある。また、これら放射線ラジカル重合開始剤と放射線増感剤とを併用することも可能である。

【0023】その他の成分：本発明では、上述のアルカリ可溶性を有する共重合体（A）、エチレン性不飽和化合物（B）、および放射線ラジカル重合開始剤（C）の他に、必要に応じて、溶剤、各種の添加剤などの成分を使用することができる。

【0024】有機溶剤としては、アルカリ可溶性共重合体（A）および各成分を均一に溶解させることができ、また各成分と反応しないものが用いられる。このような有機溶剤としては、アルカリ可溶性共重合体（A）を製造する際に用いられる重合溶剤と同様の溶剤を用いることができ、さらに、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶媒を添加することもできる。

【0025】これらの有機溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜形成の容易性から、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；ジアセトンアルコールなどのケトン類が好適である。上記溶剤の使用量は、用途、塗布方法などに応じて適宜決めることができる。

【0026】本発明の感放射線性樹脂組成物には、熱重合禁止剤を添加することができる。このような熱重合禁止剤としては、ピロガロール、ベンゾキノ、ヒドロキノ、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノ、アミルキノ、アミロキシヒドロキノ、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノモノプロピルエーテル、4, 4'-（1-メチルエチリデン）ビス（2-メチルフェノール）、4, 4'-（1-メチルエチリデン）ビス（2, 6-ジメチルフェノール）、4, 4'-[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、4, 4', 4''-エチリデントリス（2-メチルフェノール

ル)、4, 4', 4"-エチリデントリスフェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパンなどを挙げることができる。これら化合物の使用量は、アルカリ可溶性を有する共重合体(A) 100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0027】本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばBM-1000、BM-1100(以上、BMケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(以上、旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428(以上、東レダウコーニングシリコン(株)製)などの商品名で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の配合量は、アルカリ可溶性を有する共重合体(A) 100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0028】本発明の感放射線性樹脂組成物には、基板との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としてはトリメトキシシリル安息香酸、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。その配合量は、アルカリ可溶性共重合体(A) 100重量部当たり20重量部以下が好ましい。

【0029】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行なうために、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*i*so-酪酸、*n*-吉草酸、*i*so-吉草酸、安息香酸、けい皮酸などのモノカルボン酸；乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシけい皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸などのヒドロキシモノカルボン酸；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,

2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸；無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレンジリコールビス無水トリメリテート、グリセリントリス無水トリメリテートなどの酸無水物を添加することもできる。

【0030】さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には必要に応じて充填材、着色剤、粘度調整剤などを添加することもできる。充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ペントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどを挙げることができる。着色剤としては、アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウムなどの体質顔料；亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料；ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料；マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料；ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジなどの直接染料；ローセリン、メタニルイエローなどの酸性染料が挙げられる。また、粘度調整剤としては、ペントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げることができる。これら添加剤の配合量は、組成物の本質的な特性を損なわない範囲であればよく、好ましくは、得られる組成物に対して50重量%以下である。

【0031】感放射線性樹脂組成物の調製：本発明の感放射線性樹脂組成物を調製するには、充填材および顔料を添加しない場合には、前記(A)、(B)、(C)の各成分と、必要に応じてその他の成分とを通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、充填材および顔料を添加する場合にはディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いて、これらの成分を分散、混合させればよい。また必要に応じて、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いて各成分または得られる組成物をろ過してもよい。

【0032】感放射線性樹脂組成物の用法：以上述べたような本発明の感放射線性樹脂組成物は用途に応じて、液状のまま使用する方法、あるいは予め可とう性のベースフィルム上に感光性樹脂組成物を塗布・乾燥して感光性の塗膜(感光層)を形成し、これを基板に貼り付けて



使用する方法（ドライフィルム法）のいずれの方法でも用いることができる。但し、ドライフィルム法の場合は、ベースフィルム上に形成された感光層は、未使用時、この上にカバーフィルムを積層して保存することが好ましい。

【0033】ドライフィルム用のベースフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムが使用できる。ベースフィルムの厚さは、15～

125  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0034】塗膜の形成には、アPLICエーター、バーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、ダイコーター、スピンコーター、スクリーン印刷などが使用される。塗膜の厚さは、乾燥後の厚さで10～150  $\mu\text{m}$ の範囲が適当である。

【0035】ドライフィルム用のカバーフィルムは、未使用時の感光層を安定に保護しておくためのものであり、使用時に除去される。従って、未使用時には剥がれず、使用時には容易に剥がすことができるように、適度な剥離性を有する必要がある。このような条件を満たすカバーフィルムとしては、PETフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが使用できる。また、シリコンをコーティングまたは焼き付けした上記フィルムを用いてもよい。カバーフィルムの厚さは15～100  $\mu\text{m}$ 程度がよい。

【0036】また、カバーフィルムは酸素不透過性があり、露光時における酸素の悪影響を防止する。また、露光時に密着されるパターン形成用のフォトリソマスクの粘着を防止するために、感光層上にさらに水溶性樹脂組成物の層を形成することができる（このようなドライフィルムの場合は、水溶性樹脂組成物の層上にカバーフィルムを積層して保存される）。水溶性樹脂組成物の層は、ポリビニルアルコールまたは部分けん化ポリ酢酸ビニルの5～20重量%水溶液を乾燥膜厚1～10  $\mu\text{m}$ となるように塗布、乾燥することにより形成される。なお、水溶性樹脂組成物の水溶液にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを添加することもできる。この水溶液の調製に際しては、液の粘度および消泡性を考慮して、溶剤、例えばメタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトンなど、あるいは市販の水溶性消泡剤などを添加することもできる。

【0037】次に、塗膜（感光層）の形成方法および塗膜の処理法についてさらに詳しく説明する。

【0038】1. 塗膜の形成方法：

1-1 液状樹脂組成物を使用した場合

上述した感光性樹脂組成物溶液を所定の基板上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成することができる。基板上への塗布方法として

は、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アPLICエーター法などが適用できる。なお、本発明組成物の塗膜の乾燥条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常は60～160℃、好ましくは80～150℃で、5～20分間程度である。乾燥時間が短かすぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招くことがある。本発明の感光性樹脂組成物を塗布した基板をメッキ処理してパンプまたは配線を形成する場合は、基板表面に金属がコーティングされている必要がある。基板表面を金属でコーティングする方法として、金属を蒸着する方法、スパッタリングする方法等があるが、本発明において使用される基板に使用する金属のコーティング方法は特に限定されるものではない。

【0039】1-2 ドライフィルムを使用した場合  
上述のドライフィルムを用いる場合には、カバーフィルムを剥離し、基板に感光層を転写する。転写方法としては、基板を予め加熱しておく熱圧着方式が好ましい。ドライフィルムを使用する場合も、液状で使用する場合と同様に、金属をコーティングした基板を用い、メッキ処理して配線を形成することができる。

【0040】2. 放射線照射方法：得られた感光性塗膜に所定のパターンを有するフォトリソマスクを介し、波長が300～500 nmの紫外線または可視光線を照射して、例えばパンプパターンや配線パターン以外の露光部を硬化させることができる。ここで放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味し、光源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の厚さなどによって異なるが、例えば高圧水銀灯使用の場合、100～1500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。

【0041】3. 現像方法：放射線照射後の現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な非露光部を溶解、除去し、露光部のみを残存させ、所定パターンの硬化膜を得る。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤

を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像時間は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常30～360秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー法、シャワー現像法などのいずれでもよい。現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアーガンなどを用いて風乾させたり、ホットプレート、オープンなど加熱下で乾燥させる。

【0042】4. 後処理：本発明の組成物からなる感光性塗膜は、前記の放射線照射のみでも、十分に硬化させることができるが、用途に応じてさらに、追加の放射線照射（以下、後露光という）や加熱によってさらに硬化させることができる。後露光としては、前記放射線照射方法と同様の方法で行なうことができ、放射線照射量は特に限定されるものではないが、高圧水銀灯使用の場合100～2000mJ/cm<sup>2</sup>が好ましい。また、加熱する際は方法は、ホットプレート、オープンなどの加熱装置を用いて、所定の温度、例えば60～100℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら5～30分間、オープン中では5～60分間加熱処理をすればよい。この後処理によって、さらに良好な特性を有する所定パターンの硬化膜を得ることができる。

#### 【0043】5. メッキ処理

後処理を行った基板を、電気メッキ用の各種メッキ液に浸漬し、所望のメッキ厚となるように電流値および通電時間を設定してメッキを行う。

【0044】6. 剥離処理：例えば、メッキ処理した基板から本発明の硬化膜を剥離するには、50～80℃にて攪拌中の剥離液に該基板を5～30分間浸漬すればよい。ここで使用される剥離液としては、例えば、第4級アンモニウム塩の水溶液や第4級アンモニウム塩とジメ

チルスルホキシドと水との混合溶液をあげることができる。

#### 【0045】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特に明示する場合を除き、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を示す。

#### 【0046】＜アルカリ可溶性共重合体（A）の合成＞ 合成例A-1

10 ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3.0g、溶媒として3-エトキシプロピオン酸エチル100.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続き、 $\alpha$ -メチル-p-ヒドロキシスチレン35.0g、メタクリル酸15.0g、およびn-ブチルアクリレート50.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。次いで、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で7時間重合を行なった。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行なった後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体A-1を得た。

#### 【0047】その他の合成例および比較合成例

下記表1の組成表に従い、化合物の種類と量を変更した他は合成例A-1と同様にして、A-2からA-18の共重合体を合成した。また同様に、比較合成例CA-1とCA-2を得た。

#### 30 【0048】

#### 【表1】

合成例および比較合成例の組成表																
合成 例	開始剤 AIBN	溶剤		a 成分		b 成分			c 成分							
		s1	s2	a1	a2	b1	b2	b3	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	
A-1	3	100	—	15	—	35	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—
A-2	3	100	—	10	—	40	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—
A-3	3	100	—	20	—	20	—	—	20	—	40	—	—	—	—	—
A-4	3	100	—	20	—	20	—	—	30	—	30	—	—	—	—	—
A-5	3	100	—	10	—	30	—	—	50	—	10	—	—	—	—	—
A-6	3	100	—	10	—	35	—	—	—	50	—	—	5	—	—	—
A-7	3	—	100	20	—	25	—	—	—	35	—	20	—	—	—	—
A-8	3	—	100	15	—	15	—	—	45	—	—	20	—	5	—	—
A-9	3	—	100	20	—	30	—	—	—	45	—	—	—	—	5	—
A-10	3	—	100	20	5	10	—	—	—	20	—	45	—	—	—	—
A-11	3	100	—	15	10	10	—	—	—	20	—	45	—	—	—	—
A-12	3	100	—	10	25	10	—	—	—	20	—	45	—	—	—	—
A-13	3	100	—	20	—	20	—	—	20	—	—	40	—	—	—	—
A-14	3	100	—	20	—	20	—	—	15	—	—	45	—	—	—	—
A-15	3	100	—	20	—	—	20	—	20	—	—	40	—	—	—	—
A-16	3	100	—	20	—	—	—	20	20	—	—	40	—	—	—	—
A-17	3	100	—	20	—	20	—	—	15	—	—	40	—	5	—	—
A-18	3	100	—	20	—	20	—	—	15	—	—	40	—	—	5	—
比較合成例																
CA-1	3	100	—	55	—	35	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
CA-2	3	100	—	15	—	—	—	—	50	—	—	35	—	—	—	—

略号：

AIBN：2，2'-アゾビスイソブチロニトリル

s1：3-エトキシプロピオン酸エチル

s2：3-エトキシプロピオン酸メチル

a1：メタクリル酸

a2：2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレート

b1： $\alpha$ -メチル-p-ヒドロキシスチレンb2： $\alpha$ -メチル-m-ヒドロキシスチレン

b3：4-アリルフェノール

c1：n-ブチルアクリレート

c2：n-ブチルメタクリレート

c3：ジシクロペンタニルアクリレート

c4：ジシクロペンタニルメタクリレート

c5：スチレン

c6：イソブレン

c7：ブタジエン

## 【0049】実施例1

合成例1で得られた共重合体A-1 50.0gを3-  
エトキシプロピオン酸エチル122.2gに溶解し、光

ラジカル重合開始剤として[1，2'-ビスイミダゾール]-1，2'-ジクロロフェニル-3，3'，4，4'-  
テトラフェニル3.34g、4，4'-ビス（ジエチル  
ルアミノ）ベンゾフェノン3.34g、メルカプトベン  
ゾチアゾール2.01g、アロニックスM-8060  
（東亜合成（株）製）66.8g、ジシクロペンタニル  
メタクリレート20.1g、接着助剤として $\gamma$ -グリシ  
ドキシプロピルトリメトキシシラン0.7g、界面活性  
剤としてBM-1000（BM ケミー社製）0.4g  
および熱重合禁止剤として4，4'-{1-[4-[1  
-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル]フ  
ェニル]エチリデン}ビスフェノール2.7gを溶解  
し、均一な組成物溶液とした。この組成物溶液を、孔径  
30 $\mu$ mのカプセルフィルターで濾過して感放射線性液  
状樹脂組成物を得た。

## 【0050】実施例2～20

下記表2に従い、組成を変更した以外は実施例1と同様  
にして、実施例2～20の感放射線性液状樹脂組成物を得た。

## 【0051】実施例21

実施例1で得られた感放射線性液状樹脂組成物を用いてドライフィルムを調製した。ベースフィルムとして、厚さ50 $\mu$ mのPETフィルム(帝人(株)製G2)上にダイコーターを用いて、実施例1で得られた感放射線性液状樹脂組成物を塗布し、厚さ25 $\mu$ mの感光性塗膜(ドライフィルム)を得た。更に、前記塗膜上にカバーフィルムとして、厚さ25 $\mu$ mの剥離性PETフィルム(タマポリマー(株)製GF-1)を積層し、塗膜を保護した。

#### 【0052】実施例22

感放射線性液状樹脂組成物として、実施例2で得られた組成物を使用した以外は、実施例21と同様にしてドライフィルムである実施例22を得た。

#### 【0053】比較例1および比較例2

感放射線性液状樹脂組成物として、比較合成例で得られたCA-1およびCA-2を使用した以外は、実施例1と同様にして、比較例1および比較例2を得た。

#### 【0054】<特性の評価>

##### (1) 塗膜の調製

##### 1-1 液状樹脂組成物を使用した場合

4インチのシリコンウェハー上に0.1 $\mu$ m膜厚の金コートを施した基板上に前記溶液をスピナーで塗布した後、90℃で5分間ホットプレート上でプレバークして、膜厚約30 $\mu$ mの塗膜を形成した。

##### 【0055】1-2 ドライフィルムの場合

金メッキした4インチシリコンウェハーを予め80~120℃に加熱した後、実施例で得られたドライフィルム上の剥離性フィルムを剥離し、感光層面を金メッキした4インチシリコンウェハーに重ね、熱圧着法でドライフィルムをウェハー上に転写して評価用サンプルを作成した。

#### 【0056】(2) 解像度の評価

上記で得られた、塗膜付き金コートシリコンウェハーに、解像度測定用のマスクを介して、高圧水銀灯(Karl Suss社製MA100)から1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。これを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.5%水溶液を用いて23℃、シャワー圧0.5kgf/cm<sup>2</sup>で90秒間シャワー現像した後、基板を23℃流水洗浄し、窒素ブローして所定パターンの硬化膜を得た。これを光学顕微鏡で観察し、ウェハー上に残存している最小分離線幅を測定した。結果を表3に示した。

#### 【0057】(3) パターン形状の評価

上記(2)における現像後のパターン形状を、走査電子顕微鏡で断面形状を観察しパターン形状の評価を行った。基板への掘引きがなく、90℃ $\pm$ 10℃で側壁角度が保持するパターン形状のものを『○』、それ以外のパターン形状のものを『×』と判定した。結果を表3に示

した。

#### 【0058】(4) 金メッキ耐性の評価

メッキ耐性と、良好な配線、パンプ形成性能の確認のため金メッキ耐性試験を行った。

上記(1)で得られた、所定パターンをついたウェハーを1/4に分割し、その分割したウェハーを、40℃に加熱したシアン金メッキ液「テンペレックス401(日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ(株)製)」に5分間浸漬した後、1.4mA(0.85A/dm<sup>2</sup>)の電流を5分間流し厚み約16 $\mu$ mの金パンプを形成した後、純粋でウェハーを流水洗浄した。同じ操作を2回繰り返し、2片のウェハーを目視および光学顕微鏡で観察し、パターンの剥がれや膨らみがなく、浸漬前のパターン形状をそのまま保持している場合を『○』、パターンに剥がれや膨らみがある場合を『×』と判定した。結果を、表3に示した。

#### 【0059】(5) 基板との密着性の評価

4インチシリコンウェハー上に0.1 $\mu$ m膜厚の金コートを施した基板上に前記感放射線性樹脂溶液をスピナーで塗布した後、90℃で5分間ホットプレート上でプレバークして、膜厚30 $\mu$ mの塗膜を形成した。次に、解像度測定用のマスクを介して、高圧水銀灯(Karl Suss社製MA100)を用いて1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。このシリコンウェハーを温度23℃、シャワー圧0.5kgf/cm<sup>2</sup>で0.5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、90秒間シャワー現像した。現像後、23℃で超純水を用いて1分間流水で洗浄した。得られたパターンを顕微鏡観察し、パターンの基板との接着面にくびれ(隙間)が観察されない場合を『○』、パターンと基板との接着面にくびれ(隙間)が観察される場合を『×』と判定した。その結果を表3に示した。

#### 【0060】(6) メッキの濡れ性の評価

所定パターンの付いた基板を、1分間前記メッキ液に浸漬後引き出し、目視にてメッキの濡れ性を確認し、良い場合を『○』、悪い場合を『×』と判定した。その結果を表3に示した。

#### 【0061】(7) 剥離性

上記④で得られた金メッキ後のシリコンウェハーから、所定パターンの硬化膜を剥離するために、50℃で攪拌中の剥離液(0.5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのジメチルスルフォキシド溶液(1.5%含水))に該シリコンウェハーを5分間浸漬して、所定パターンの硬化膜を剥離し(ウェット法)、基板上の硬化膜残さの有無を光学顕微鏡を用いて観察し、剥離性を評価した。これらの結果を表3に示した。

#### 【0062】

【表2】

	共重合体(A) No. / g	化合物(B) 化合物/g	開始剤 (C)	溶剤 化合物/g	組成物の 形状
実施例 1	A-1/50.0	M8060/66.8	* 1	s1/122.2	液状
実施例 2	A-2/ "	"	"	"	"
実施例 3	A-3/ "	"	"	"	"
実施例 4	A-4/ "	"	"	"	"
実施例 5	A-5/ "	"	"	"	"
実施例 6	A-6/ "	"	"	"	"
実施例 7	A-7/ "	"	"	"	"
実施例 8	A-8/ "	"	"	"	"
実施例 9	A-9/ "	"	"	"	"
実施例 10	A-10/ "	"	"	"	"
実施例 11	A-11/ "	"	"	s2/122.2	"
実施例 12	A-12/ "	"	"	"	"
実施例 13	A-13/ "	"	"	s1/122.2	"
実施例 14	A-13/ "	M5600/66.8	"	"	"
実施例 15	A-13/ "	M8060/66.8	* 2	s3/122.2	"
実施例 16	A-14/ "	"	* 1	"	"
実施例 17	A-15/ "	"	"	s1/122.2	"
実施例 18	A-16/ "	"	"	"	"
実施例 19	A-17/ "	"	"	"	"
実施例 20	A-18/ "	"	"	"	"
実施例 21	A-1/ "	"	"	s1/ -	74% 液状
実施例 22	A-2/ "	"	"	"	"
比較例 1	CA-1/ "	"	"	1/122.2	液状
比較例 2	CA-2/ "	"	"	"	"

## 開始剤の種類と量

\* 1 C-1/C-2/C-3=3.34/3.34/2.01

\* 2 C-4/C-5=22.0/12.0

## 略号

M8060: アロニックスM-8060

M5600: アロニックスM-5600

## (開始剤)

C-1: (1, 2'-ビスイミダゾール)-1, 2'-ジクロロフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラフェニル

C-2: 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

C-3: メルカプトベンゾチアゾール

C-4: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド(ルシリンTPO)

C-5: 2, 2'-ジメトキシ-1, 2'-ジフェニルエタン-1-オン(イルガキュア651)

## 40 溶剤:

s1: 3-エトキシプロピオン酸エチル

s2: 3-エトキシプロピオン酸メチル

s3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)

【0063】

【表3】

実施例	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン 形状	金メッキ 耐性	基板との 密着性	メッキ濡 れ性	剥離性
実施例1	20	○	○	○	○	なし
実施例2	20	○	○	○	○	なし
実施例3	20	○	○	○	○	なし
実施例4	20	○	○	○	○	なし
実施例5	20	○	○	○	○	なし
実施例6	20	○	○	○	○	なし
実施例7	20	○	○	○	○	なし
実施例8	20	○	○	○	○	なし
実施例9	20	○	○	○	○	なし
実施例10	20	○	○	○	○	なし
実施例11	20	○	○	○	○	なし
実施例12	20	○	○	○	○	なし
実施例13	20	○	○	○	○	なし
実施例14	20	○	○	○	○	なし
実施例15	20	○	○	○	○	なし
実施例16	20	○	○	○	○	なし
実施例17	20	○	○	○	○	なし
実施例18	20	○	○	○	○	なし
実施例19	20	○	○	○	○	なし
実施例20	20	○	○	○	○	なし
実施例21	20	○	○	○	○	なし
実施例22	20	○	○	○	○	なし
比較例1	60	×	×	○	×	あり
比較例2	80	×	×	×	×	あり

## 【0064】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物およびそれを用いた感放射線性ドライフィルムはアルカリ水溶液で現像可能であり、20 $\mu\text{m}$ 以上の膜厚で50 $\mu\text{m}$ 以下

の解像度を有し、しかも、現像時の基板との密着性に優れ、さらにメッキ液に対する濡れ性とメッキ液に対する耐メッキ液性を示し、メッキによる良好な配線を形成することができ、かつ硬化物からの剥離も優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H05K 3/18

識別記号

FI  
H05K 3/18

テーマコード(参考)

D

(72)発明者 板井 信吾  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 大田 利幸  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 横山 泰明  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(72)発明者 佐藤 穂積  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AA14 AA16 AB00  
AB11 AB15 AC04 AC05 AC06  
AD01 BC31 BC51 CA00 CA18  
CA23 CB09 CB10 CB13 CB14  
CB15 CB16 CB17 CB43 CB45  
CB47 CB52 FA17  
4J011 QA03 QA06 QA07 QA08 QA12  
QA13 QA15 QA17 QA18 QA22  
QA23 QA34 RA03 RA04 RA10  
RA11 RA12 RA15 SA90 TA01  
TA08 UA01 UA06 VA04 WA01  
4J026 AA17 AA20 AA24 AA25 AA33  
AA38 AA43 AA45 AA48 AA49  
AA50 AA53 AA55 AA67 AA68  
AA69 AA76 AC23 AC33 BA27  
BA28 BA29 BA30 BA31 BA32  
BA36 BA40 BA50 BB01 BB02  
DA02 DA08 DA12 DA14 DA15  
DB06 DB11 DB15 DB29 DB30  
DB32 DB36 GA07 GA08  
5E343 CC61 DD32 ER12 ER16 ER18  
GG08